

PN : JP 07104424 19950421
AN : JP 05251824 19931007
ICM : G03C- 01/725
IN : ONO TAKASHI
PA : MITSUBISHI CHEM CORP
FT : OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM
ICS : B41M- 05/26, G11B- 07/24, G11B- 07/24

PURPOSE: To provide an **optical** information **recording** medium which can reduce the thickness of a **recording** layer film having a high reflectance and high contrast, carry out regeneration by a CD player, and carry out **recording** by a relatively little laser power

CONSTITUTION: As for an **optical** information **recording** medium which is formed by laminating at least two of a dielectrics intermediate layer, phase transition type **optical recording** layer, dielectrics layer, and a reflection layer having each different refractive index in succession on a basic plate, the phase transition type **optical recording** layer consists of $(\text{GeTe})_{1-x}\alpha;x$ (x is a number of 0-0.1, α is at least one kind selected from among Sb, Se, Bi, and In) having a film thickness of 10-30nm, and the **reflective**. (calculated value) at the used laser wave length in the dielectrics intermediate layer is 30-60%, and the reflectance of the medium in the case where the **recording** layer in a disc mirror surface part is in a crystallization state is 65% or more, and the reflectance difference between a crystallized state and an amorphous state is at least 35%.

COPYRIGHT: (C)1995, JFO

Disk Number : MIJP9504PAJ

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-104424

(43) 公開日 平成7年(1995)4月21日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/725		9413-2H		
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	5 1 1	7215-5D		
	5 3 6 H	7215-5D		
		9121-2H	B 4 1 M 5/26	X
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平5-251824

(22) 出願日 平成5年(1993)10月7日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 大野 孝志

神奈川県横浜市緑区鳴志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 光学的情報記録用媒体

(57) 【要約】

【目的】 高反射率、高コントラストで記録層膜厚を薄くすることができ、CDプレーヤーで再生可能で、かつ、比較的小さいレーザーパワーで記録を行うことができる光学的情報記録用媒体を提供することを目的とする。

【構成】 基板上に少なくとも屈折率の異なる2層以上の誘電体中間層、相転移型光記録層、誘電体層、反射層を順次積層してなる光学的情報記録用媒体において、相転移型光記録層は膜厚10nm以上30nm以下の(GeTe)_{1-x}α_x(xは0~0.1の数を表し、αはSb、Se、Bi、Inの少なくとも一種を表す)からなり、かつ、誘電体中間層による使用レーザー波長における反射率(計算値)が30%以上60%以下で、ディスク鏡面部における記録層が結晶状態にある時の媒体の反射率が65%以上、結晶状態とアモルファス状態の反射率差が35%以上であることを特徴とする光学的情報記録用媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくとも屈折率の異なる2層以上の誘電体中間層、相転移型光記録層、誘電体層、反射層を順次積層してなる光学的情報記録用媒体において、相転移型光記録層は膜厚10nm以上30nm以下の $(\text{GeTe})_{1-x}\alpha_x$ (x は0~0.1の数を表し、 α はSb、Se、Bi、Inの少なくとも一種を表す) からなり、かつ、誘電体中間層による使用レーザー波長における反射率(計算値)が30%以上60%以下で、ディスク鏡面部における記録層が結晶状態にある時の媒体の反射率が65%以上、結晶状態とアモルファス状態の反射率差が35%以上であることを特徴とする光学的情報記録用媒体。

【請求項2】 記録層に接する誘電体層がいずれもZnSとSiO₂の混合物であることを特徴とする請求項1に記載の光学的情報記録用媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はレーザー光などの照射により、情報を記録、消去、再生可能な光学的情報記録用媒体に関する。特に従来のCD専用ドライブにより直接再生可能な光学的情報記録用媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 光ディスクには再生専用型、光記録可能型、書換可能型があり、再生専用型はビデオディスク、オーディオディスク、さらには大容量コンピューター用ディスクメモリーとしてすでに実用化している。これらの内で音楽等のオーディオ再生用として、コンパクトディスク(CD)が広く普及している。コンパクトディスク(CD)は、CDフォーマット化されたEFM(Eight to Fourteen Modulation)信号の孔(ビット)をプラスチックからなる基板に転写し、その上にアルミニウム等の金属からなる反射膜および保護層を設けている。

【0003】 CDからの情報の読みとりは、半導体レーザービームを基板側から入射させて光ディスクに照射することにより行われ、ビットの有無による反射率変化によってCDフォーマット信号等が読み取られる。この際、従来のCDは70%以上の高い反射率と60%以上の変調度を有することが特徴である。しかし、この再生専用CDでは情報の記録・編集、あるいは書換等はできない。

【0004】 また、ソフトウェア、データファイル、静止画像等のファイルにおいてもCD-ROM(Read only memory)またはCD-I(interactive)用の光記録・消去可能な光ディスクが望まれている。一方、光記録可能型の代表的なものには孔あけ・変形型、光磁気型と相変化型がある。孔あけ・変形型としてはTe等の低融点金属または染料等の記録層が用いられ、レーザー光照射により局所的に加熱さ

れ、孔もしくは凹部が形成される。

【0005】 実際上そのような孔あけ型には記録層上に空隙が存在しなければならない。このため2枚のディスクを互いに向かい合わせてスペーサーを用いて貼り合わせ、記録層間に空隙を設けるようにする。当然のことながらこのような貼り合わせ構造のディスクでは現在普及しているCD用ドライブには装着不可能である。

【0006】 光磁気型は記録層の磁化の向きにより記録や消去を行い、磁気光学効果によって再生を行うため反射率の差を利用する従来型のCD用ドライブでは再生不可能である。CDフォーマット信号の記録をおこなうディスクとしては、基板上に色素または色素を含むポリマー等からなる記録層を有する光ディスク、および該光ディスクを用いる光情報記録方法が提案されている(特開昭61-237239号、61-233943号)がこれらの光ディスクは書換可能にはなりえない。

【0007】 これに対し、相変化型は相変化前後で反射率が変化することを利用するものであり、外部磁界を必要とせず反射率の違いで再生を行うという点でCDと共通している。さらに、レーザー光のパワーを変調するだけで、記録・消去が可能であり、消去と再記録を単一ビームで同時に行う、1ビームオーバーライトも可能であるという利点を有する。

【0008】 1ビームオーバーライト可能な相変化記録方式では、記録膜を非晶質化させることによって記録ビットを形成し、結晶化させることによって消去を行う場合が一般的である。このような、相変化記録方式に用いられる記録層材料としては、カルコゲン系合金薄膜を用いることが多い。例えば、Ge-Te系、Ge-Sb系、In-Sb-Te系、Ge-Sn-Te系合金薄膜等が挙げられる。

【0009】 通常は記録層の変形等からの保護、酸化等の変質からの保護、さらには干渉効果利用のために記録層の上下に誘電体保護層を設ける。また冷却速度の調整や干渉効果利用のため記録層上部の誘電体層上に反射層を設ける層構成がよく用いられる。すなわち基板上に誘電体保護層、相転移型記録層、誘電体保護層、反射層を順次設けた層構成が一般的である。

【0010】 なお、書換え型とほとんど同じ材料・層構成により、追記型の相変化媒体も実現できる。この場合、可逆性が無いという点でより長期にわたって情報を記録・保存でき、原理的にはほぼ半永久的な保存が可能である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の一般的層構成の相変化光ディスクは反射率が低くCD用ドライブでは再生できない。記録層上下の誘電体層の膜厚を変化させることにより反射率を大きくすることは可能であるが、そのときは十分な変調度を得ることはできない。

【0012】さらに、CD用ドライブで再生するためには未記録部で反射率が高いことが必要であるので、初期化が必要なGe-Te、Ge-Sb-Te系相変化媒体の場合は結晶状態の反射率を高くする必要があるが、高反射率では吸収係数（複素屈折率の虚数部）の小さいアモルファス状態の反射率が大きくなる傾向にある。記録層下部の誘電体層を2層にして反射率を上げる試みが提案されている（特開平1-27324）が、反射率およびコントラストが充分であるとはいえない。

【0013】さらに反射率が大きくなると記録層に吸収される熱エネルギーは小さくなるため感度が悪化し、多大なレーザーパワーが必要となる。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板上に少なくとも屈折率の異なる2層以上の誘電体中間層、相転移型光記録層、誘電体層、反射層を順次積層してなる光学的情報記録用媒体において、相転移型光記録層は膜厚10nm以上30nm以下の $(\text{GeTe})_{1-x}\alpha_x$ （ x は0~0.1の数を表し、 α はSb、Se、Bi、Inの少なくとも一種を表す）からなり、かつ、誘電体中間層による使用レーザー波長における反射率（計算値）が30%以上60%以下で、ディスク鏡面部における記録層が結晶状態にある時の媒体の反射率が65%以上、結晶状態とアモルファス状態の反射率差が35%以上であることを特徴とする光学的情報記録用媒体に存する。

【0015】記録層にGeTe付近の組成を用いる場合、高反射率、高コントラスト達成のためには、基板と記録層の間にある程度の反射率をもつ中間層を設けることが必要である。中間層の反射率が30%より小さいときは記録層膜厚は30nmより厚くする必要があり、中間層反射率が大きくなると記録層膜厚はより薄くても高反射率、高コントラストが達成される。

【0016】記録感度の面では記録層膜厚が薄い方が好ましいため、中間層反射率はある程度大きい方が好ましい。中間層としては、屈折率の異なる2種類以上の誘電体を積み重ねることが好ましい。この場合、誘電体の層数を多くすれば中間層反射率を上げることができるが、中間層反射率が大きすぎると高コントラストをとることができなくなり、また、作製プロセスを簡単にするためや、界面でののはがれ等を少なくするためには誘電体中間層の層数は少ない方が好ましい。

【0017】このため、中間層反射率は30%から60*

*%が好ましい。中間層として薄く設けた金属等を使用した場合、少ない層数で中間層反射率を大きくすることができるが、金属の熱伝導率は一般に大きいこと、また、入射エネルギーを金属中間層が吸収すること等から、光学的にも、感度的にも適当ではない。

【0018】本発明で中間層に用いる誘電体としては、種々の組み合わせが可能であり、屈折率、熱伝導率、化学的安定性、機械的強度、密着性等に留意して決定される。一般的には透明性が高く高融点であるMg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Ho, Er, Yb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Zn, Al, Si, Ge, Pb等の酸化物、硫化物、窒化物やCa, Mg, Li等のフッ化物を用いることができる。

【0019】これらの酸化物、硫化物、窒化物、フッ化物は必ずしも化学量論的組成をとる必要はなく、屈折率等の制御のために組成を制御したり、混合して用いることも有効である。作製プロセスを簡単にするためや、界面でののはがれ等を少なくするためには誘電体中間層の層数は少ない方が好ましく、少ない層数で高反射率、高コントラストを達成するためには屈折率差の大きな2種類以上の誘電体を用いるとよい。

【0020】屈折率の比較的小さいものとしては、 CaF_2 、 MgF_2 、 Na_3AlF_6 、 SiO_2 等があり、屈折率の比較的大きいものとしては、 TiO_2 、 ZnS 、 Ta_2O_5 、 ZnS と SiO_2 の混合物等がある。誘電体中間層の反射率を大きくするには $\lambda/4$ の光学膜厚（ λ はレーザー波長）で各誘電体層を積み重ねると良いが、必ずしも $\lambda/4$ の光学膜厚である必要はなく、この膜厚からずらすことにより中間層反射率や反射率の波長依存性の調整が可能である。

【0021】ここで誘電体中間層の反射率は、記録層直下の誘電体層の膜厚が無限に厚いと仮定したときの反射率として定義できる。すなわち誘電体の屈折率と膜厚とから計算により求めることができる。基板上に1~N層の中間層が積層されている場合の反射率の計算方法を以下に示す。式中基板複素屈折率を $n_0 - ik_0$ 、第r層複素屈折率を $n_r - ik_r$ 、第r層膜厚を d_r とする。B、Cを式1で表したとき、中間層反射率は式2のように求められる。

【0022】

【数1】

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{N-1}{N} \cos \delta_r & \frac{i \sin \delta_r}{n_r - ik_r} \\ i(n_r - ik_r) \sin \delta_r & \cos \delta_r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ n_N - ik_N \end{pmatrix} \quad \text{--- (式1)}$$

$$\delta_r = \frac{2\pi(n_r - ik_r)d_r}{\lambda} \quad (\lambda: \text{レーザー波長})$$

【0023】

※ ※ 【数2】

$$\left| \frac{(m_0 - i k_0) B - C}{(m_0 - i k_0) B + C} \right| \left| \frac{(m_0 - i k_0) B - C}{(m_0 - i k_0) B + C} \right|^* \quad \text{--- (式2)}$$

*:複素共役数

【0024】記録感度の面では記録層に接する誘電体層は熱伝導率、比熱の小さい物質を厚くつけるとよいと考えられる。書換特性に対して優れた保護効果をもち、熱伝導率が小さい誘電体としてZnSとSiO₂の混合物が好ましく、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀が特に好ましい。通常相変化光記録層はGeSbTe系、InSbTe系等が用いられるが、屈折率変化の大きな材料がコントラストを大きくするために好ましい。

【0025】GeSbTe系に関しては、Sb₂Te₃-GeTeライン上組成またはこの組成に少量のSb等を加えた組成が相変化記録に適しているが、屈折率変化の面ではGeTeに近い方がよい。したがってGeTeをベースとする材料が好ましく、第3の元素を添加してビット形状、結晶粒形、経時安定性、記録感度、光学物性等を改善することも可能である。

【0026】第3元素としてSb、Sn、In、Te、Ge、Pb、As、Se、Si、Bi、Au、Ti、Cu、Ag、Pt、Pd、Co、Ni等を加えてもよいが、本発明では必要に応じてSb、Se、Bi、Inの少なくとも一種を10at.%以下加える。これによりGeTe本来の光学物性、高結晶化速度を損なうことなく、非晶質ビット形成能を制御できる。

【0027】なおGeTeの組成比は必ずしも1:1の原子比である必要はなく50at.%(原子%)から±5at.%程度のずれは問題ない。記録層膜厚は薄い方が記録感度的には好ましいが、10nm未満では十分なコントラストをとることはできないため10nm以上30nm以下にする必要がある。

【0028】反射層は反射率の大きい物質が好ましく、Au、Ag、Cu、Al等が用いられ、熱伝導率制御等のためTa、Ti、Cr、Mo、Mg、V、Nb、Zr等を少量加えてもよい。本発明の記録媒体は、CD用再生装置で再生が可能であることを一つの目的とするため、ディスクの鏡面部(トラッキング用グルーブ等の凹凸が設けられていない鏡面のように平滑な部分)における記録層が結晶状態にある時の媒体の反射率は65%以上あることが、また、同部分における記録層が結晶状態にある時の媒体の反射率とアモルファス状態にある時の反射率の差が35%以上であることが必要である。

【0029】本発明における記録媒体の基板としては、ガラス、プラスチック、ガラス上に光硬化性樹脂を設けたもの等のいずれであってもよいが、CD互換性の面ではポリカーボネート樹脂が好ましい。記録層、誘電体層、反射層はスパッタリング法などによって形成され

*る。記録膜用ターゲット、保護膜用ターゲット、必要な場合には反射層材料用ターゲットを同一真空チャンバー内に設置したインライン装置で膜形成を行うことが各層間の酸化や汚染を防ぐ点で望ましい。また、生産性の面からもすぐれている。

【0030】

【実施例】以下実施例をもって本発明を詳細に説明する。

実施例1

ポリカーボネート樹脂基板上に(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀(mol%)の層を90nm、SiO₂層を120nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を90nm、SiO₂の層を120nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を220nm、Ge₄₆Sb₈Te₄₆(at.%)の層を20nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を200nm、Auの層を100nm順次マグネトロンスパッタリング法にて形成しディスクを作製した。

【0031】波長780nmにおける非結晶状態での反射率とArレーザーによる初期化後の結晶状態反射率を鏡面部(グルーブや凹凸のない平滑部)で測定したところ、それぞれ16%、67%であった。誘電体中間層部反射率(計算値)は46%である。このディスクに1.4m/secで196kHz、duty50%、19mWの信号を記録したところC/N53dBが得られ、10mWのDCレーザーをあてたところ25dB以上の消去率が得られた。レーザー波長は780nm、NAは0.55である。なお記録層上下の誘電体層の膜厚は±10nm程度ずれても問題はない。

【0032】実施例2

ポリカーボネート樹脂基板上に(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を90nm、SiO₂層を120nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を90nm、SiO₂の層を120nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を130nm、Ge₄₆Sb₈Te₄₆の層を30nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を220nm、Auの層を100nm順次マグネトロンスパッタリング法にて形成しディスクを作製した。波長780nmにおける非結晶状態での反射率とArレーザーによる初期化後の結晶状態での反射率を鏡面部で測定したところ、それぞれ16%、66%であった。誘電体中間層部反射率(計算値)は46%である。このディスクに実施例1と同様な記録をおこなったところC/N52dBが得られた。

【0033】実施例3

ポリカーボネート樹脂基板上にTa₂O₅の層を90nm

m、SiO₂の層を120nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を90nm、SiO₂の層を120nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を220nm、Ge₄₆Sb₈Te₄₆層を20nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀層を200nm、Au層を100nm順次マグネトロンスパッタリング法にて積層しディスクを作製した。波長780nmにおける非結晶状態での反射率とArレーザーによる初期化後の結晶状態での反射率を鏡面部で測定したところ、それぞれ17%、68%であった。誘電体中間層部反射率(計算値)は46%である。このディスクに実施例1と同様な記録をおこなったところC/N52dBが得られた。

【0034】実施例4

ポリカーボネート樹脂基板上にTiO₂の層を70nm、CaF₂の層を190nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を200nm、Ge₄₆Sb₈Te₄₆層を20nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を180nm、Auの層を100nm順次マグネトロンスパッタリング法にて積層しディスクを作製した。波長780nmにおける非結晶状態での反射率とArレーザーによる初期化後の結晶状態での反射率を鏡面部で測定したところ、それぞれ16%、67%であった。誘電体中間層部反射率(計算値)は50%である。このディスクに実施例1と同様な記録をおこなったところC/N50dBが得られた。

【0035】実施例5

ポリカーボネート樹脂基板上に(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を90nm、SiO₂の層を120nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を90nm、SiO₂の層を120nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を220nm、Ge₄₇Se₆Te₄₇の層を20nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を200nm、Auの層を100nm順次マグネトロンスパッタリング法にて積層しディスクを作製した。波長780nmにおける非結晶状態での反射率とArレーザーによる初期化後の結晶状態での反射率を鏡面部で測定したところ、それぞれ16%、66%であった。誘電体中間層部反射率(計算値)は46%である。このディスクに実施例1と同様な記録をおこなったところC/N52dBが得られた。

【0036】実施例6

ポリカーボネート樹脂基板上に(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を90nm、SiO₂層を120nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を90nm、SiO₂層を120nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を220nm、Ge₄₇Bi₈Te₄₇の層を20nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀層を200nm、Au層を100nm順次マグネトロンスパッタリング法にて積層しディスクを作製した。波長780nmにおける非結晶状態での反射率とArレーザーによる初期化後の結晶状態での反射率を鏡面部で測定したところ、それぞれ17%、66%で

あった。誘電体中間層部反射率(計算値)は46%である。このディスクに実施例1と同様な記録をおこなったところC/N51dBが得られた。

【0037】実施例7

ポリカーボネート樹脂基板上に(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を90nm、SiO₂の層を120nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を90nm、SiO₂の層を120nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を220nm、Ge₄₇In₆Te₄₇の層を20nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を200nm、Auの層を100nm順次マグネトロンスパッタリング法にて積層しディスクを作製した。波長780nmにおける非結晶状態での反射率とArレーザーによる初期化後の結晶状態での反射率を鏡面部で測定したところ、それぞれ18%、66%であった。誘電体中間層部反射率(計算値)は46%である。このディスクに実施例1と同様な記録をおこなったところC/N51dBが得られた。

【0038】実施例8

ポリカーボネート樹脂基板上に(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を90nm、SiO₂の層を120nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を90nm、SiO₂層を120nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を220nm、Ge₄₆Sb₈Te₄₆の層を20nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を200nm、Alの層を100nm順次マグネトロンスパッタリング法にて積層しディスクを作製した。

【0039】波長780nmにおける非結晶状態での反射率とArレーザーによる初期化後の結晶状態での反射率を鏡面部で測定したところ、それぞれ22%、66%であった。誘電体中間層部反射率(計算値)は46%である。このディスクに実施例1と同様な記録をおこなったところC/N51dBが得られた。

【0040】比較例1

ポリカーボネート樹脂基板上に(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を90nm、SiO₂の層を120nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を90nm、SiO₂層を120nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀層を130nm、Ge₄₆Sb₈Te₄₆の層を40nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀の層を200nm、Auの層を100nm順次マグネトロンスパッタリング法にて積層しディスクを作製した。

【0041】波長780nmにおける非結晶状態での反射率とArレーザーによる初期化後の結晶状態での反射率を鏡面部で測定したところ、それぞれ24%、67%であった。誘電体中間層部反射率(計算値)は46%である。このディスクに実施例1と同様な記録をおこなったところC/Nは44dBであった。これはレーザーパワー不足であり、記録層膜厚が厚くなったためと考えられる。

【0042】比較例2